13. *Minajchev V. E*. Nanesenie pljonok v vakuume // Tehnologija poluprovodnikovyh priborov i izdelij mikroelektroniki. Kn. 6. M.: Vysshaja shkola, 1989. S. 27–38.

14. *Bompadre S. G., Biagini C. Maslov D.,* and *Hebard A. F.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2001. 64(7). P. 073103/1.

15. Cho S.*, Kim Y., Freeman A. J., Wong G. K. L., Ketterson J. B., Olafsen L. J., Vurgaftman I., Meyer J. R.* and *Hoffman C. A*. Applied Physics Letters, 2001. 79(22). P. 3651.

16. *Heremans J. P*. Low-Dimensional Thermoelectricity // Acta physica Polonica A. 2005. V. 108. № 4. P. 609–634.

17. *Hicks L. D., Harman T. C., Sun X., Dresselhaus M. S.* Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics. 1996. V. 53(16). P. R10493–R10496.

18. *Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M. S*. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires // Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics. 2000. V. 62 (7). P. 4610–4623.

19. *Kolodziejczak J., Kukotynski S.* Physica Status Solidi. 1964. V. 5. P. 145.

20. *Yan F. Y., Kai Liu C., and Searson P. C.* Physical Review Letters 1999. 82(16). P. 3328.

Л. А. Набиуллина, Е. Б. Шадрин

МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $BI_{12}SIO_{20}$:FE

Исследован электронный парамагнитный резонанс монокристаллов BSO, легированных ионами Fe. Установлено, что интенсивность сигнала ЭПР линейно растет при увеличении степени легирования. Показано, что финальным состоянием иона Fe^{3+} при его оптической перезарядке является двухвалентное (Fe^{2+}), а не четырехвалентное (Fe^{4+}) состояние. Предложена непротиворечивая качественная квантовомеханическая модель процессов, протекающих в монокристаллах BSO:Fe при оптической перезарядке примесных центров.

Ключевые слова: силлениты, электронный парамагнитный резонанс, оптическая перезарядка.

L. Nabiullina, E. Shadrin

Magnetic Resonance Properties of Single Crystals $Bi_{12}SiO_{20}$:Fe

The electron paramagnetic resonance of single crystals BSO doped ions Fe have been researched. It is established that the intensity of the EPR signal goes up linearly with the increase of alloying degree. It is shown that the final state of ion Fe^{3+} at the moment of its optical recharge is not a tetravalent (Fe^{4+}) state but a divalent one. A consistent quality quantum-mechanical model of the processes proceeding in single crystals BSO:Fe during the optical recharge of admixtures centre is suggested.

Keywords: sillenites, electron paramagnetic resonance, optical recharge.

Силлениты являются нецентросимметричными оксидами вида $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ и относятся к пространственной группе *I*23 [10; 11]. К настоящему моменту синтезировано более 60 соединений типа силленита $Bi_2O_3M_xO_v$ с катионами M^{n+}, а также их многочисленные твердые растворы. В полностью стехиометрических силленитах металл M четырехвалентен, а кислородная подрешетка полностью связана с подрешетками металлов (X = 1, δ = 0). Важной особенностью структуры силленита является наличие неподеленной электронной пары

(НЭП), по мнению авторов работы [11], обусловленной особым электронным состоянием Bi^{3+} . Обратим внимание на то, что ион Bi^{3+}, имея оконечную электронную конфигурацию $6S^2(1)6P^3(3)6d^0(5)$ (числа в скобках указывают количество участвующих в гибридизации орбиталей, верхние индексы указывают число электронов на них), является в решетке силленита трехвалентным, отдавая на создание химических связей с окружающими лигандами (атомами кислорода) электроны трех $6P^3$-орбиталей. При этом в кристаллической решетке он является гептакоординированным (семикоординированным). Отсюда следует, что четыре из семи валентных связей висмута являются донорно-акцепторными (координационными). При этом связанные с ним атомы кислорода вынуждены находиться в таких гибридизованных состояниях, в которых они имеют возможность отдать с одной гибридной орбитали электронную пару на вакантную орбиталь висмута для создания координационной связи. Анализ кристаллической решетки BSO показывает (рис. 1), что гептакоординированный атом висмута окружен, по крайней мере, двумя четырехкоординированными атомами кислорода и тремя трехкоординированными атомами кислорода.

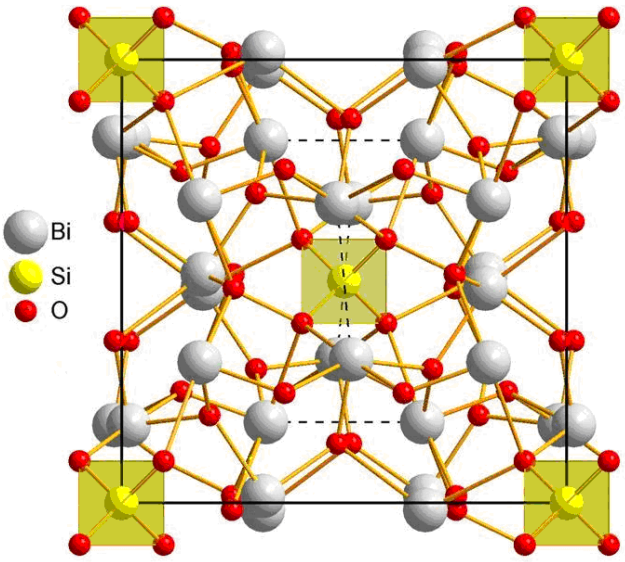

Рис. 1. Структура элементарной ячейки кристалла силленита $Bi_{24}Si_2O_{40}$

Координация двух других атомов кислорода лежит среди названных, но является предметом дискуссий. Отметим, что для принципиального понимания результатов, полученных в данной работе, указанная неоднозначность значения не имеет. Четырех- и трехкордининированные варианты допускают формирование гибридизации атомных орбиталей кислорода с возможностью локализации электронных пар на вступающих в связи орбиталях, что дает возможность создавать донорно-акцепторные связи. Укажем также, что в сочетании с отсутствием центра инверсии кристаллической ячейки сложная комбинация электронного строения орбиталей атомов решетки силленита, допускающая возможность своего изменения в процессе оптической перезарядки без смены кристаллической структуры кислородных комплексов, является причиной проявления ярких электрооптических и магнитооптических эффектов.

В данной работе исследовались кристаллы BSO, легированные ионами Fe^{3+}.

Случай легирования силленитов Fe представляет специальный интерес [4], потому что железо (так же, как и хром) всегда присутствует в этих соединениях в качестве фоновой примеси. В монокристаллах BSO:Fe (Fe^{3+}) спектры магнитного циркулярного дихроизма (состоящего в том, что при распространении монохроматического света вдоль магнитного поля его право- и левоциркулярно поляризованные составляющие поглощаются по-разному) содержат пики 3.22 eV с границей спектра около 2.7 eV [3; 6]. Эти поляризационные эффекты в принципе позволяют определить величину и характер зеемановского расщепления электронных уровней в тех случаях, когда оно намного меньше ширины спектральных линий, что весьма ценно для кристаллов силленитов. Все же пока в научной литературе нет твердого мнения о том, является ион Fe^{3+} донором с Fe^{4+} в качестве финального состояния или акцептором с Fe^{2+} в качестве финального состояния. Отметим, что

положение уровня Ферми повышается при отжиге материала в условиях дефицита кислорода или при сопутствующем легировании его донорами, например, фосфором [9]. Повышение уровня Ферми означает возникновение в кристалле донорных уровней. Роль доноров в кристаллах силленитов, помимо примесей, часто играют вакансии ионов кислорода, способные принимать на себя электрон с одной из орбиталей соседнего атома и образовывать центры окраски.

Исследования электронного парамагнитного резонанса были проведены на образцах силиката висмута, выращенных методом Чохральского. Легирование ионами железа проводилось на этапе синтеза путем подмешивания в исходную шихту трехокиси железа Fe_2O_3. В измерениях использовался стандартный отечественный ЭПР-спектрометр, дополнительно снабженный системой подавления шумов, системой формирования калибровочных резонансных меток на основе монокристалла марганца и светопроводящей системой ввода в резонатор лазерного излучения.

Сигнал электронного парамагнитного (ЭПР) резонанса регистрировался при отсутствии освещения, причем как предварительного, так и в процессе исследования, поскольку засветка уменьшает интенсивность сигнала ЭПР из-за, как будет показано ниже, оптической перезарядки примесных центров, образуемых ионами железа в кристалле силленита. Благодаря принятым мерам абсолютная величина сигнала ЭПР (рис. 2) в наших измерениях была прямо пропорциональна начальной концентрации ионов железа, определяемой долей Fe_2O_3 в исходной шихте при синтезе. Тем не менее, мы проверили справедливость утверждения о подавлении сигнала ЭПР светом He-Ne-лазера и нашли, что, например, для образца, обозначаемого в нашей серии BSO:Fe (II), для которого свет He-Ne мощностью 2 мВт почти полностью поглощается на глубине, равной его толщине (450 мкм), падение сигнала ЭПР составляет не более 10% своего темнового значения.

Калибровка имевшегося в нашем распоряжении ЭПР-спектрометра позволила оценить концентрацию магнитных ионов железа в разных образцах.

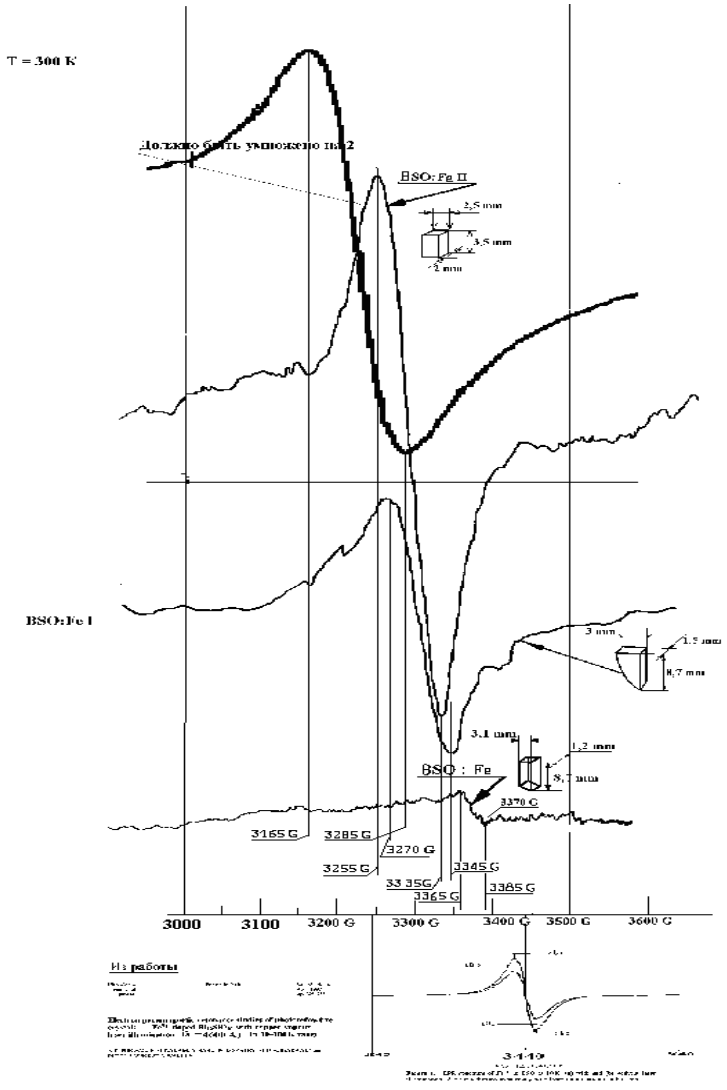

Рис. 2. Спектры ЭПР-кристаллов BSO:Fe с различной степенью легирования. Внизу на вставке представлен спектр ЭПР-кристалла BSO:Fe до и после подсветки излучением He-Ne-лазера

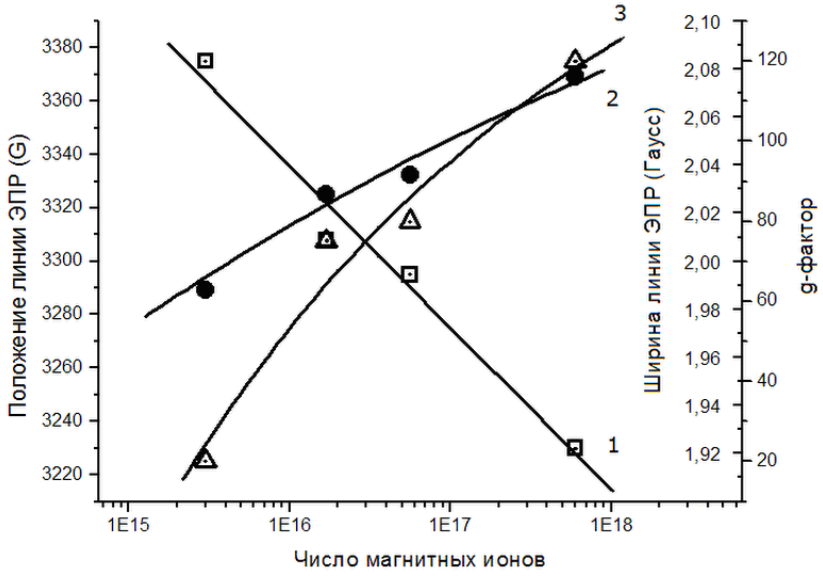

Рис. 3. Кривые концентрационной зависимости параметров спектра ЭПР
Сводная таблица данных по ЭПР-кристаллов BSO:Fe

Численные значения параметров спектра ЭПР-кристаллов BSO:Fe

Название образца	Содержание магнитных ионов в образце	Положение линий ЭПР иона Fe^{3+} (G)	Ширина линий ЭПР (G)	g-фактор	Интенсивность линий (произв. единицы)
BSO:Fe	$3*10^{15}$	3375	20	1,988	20
BSO:FeI	$1,7*10^{16}$	3308	75	2,028	110
BSO:FeII	$5,6*10^{16}$	3295	80	2,036	360
$BS_{0,52}OFe_{0,48}$	$0,6*10^{18}$	3230	120	2,077	10000
Из работы [7]	–	3450	40		–

Bi(209); Si(28): O(16): $\mu=Bi_{12}SiO_{20}=2508+28+320=2856$ г

По полученным нами данным о концентрации активных в магнитном отношении ионов железа в различных образцах нам удалось построить концентрационные зависимости положения линий ЭПР, их полуширины и эффективных g-факторов наблюдаемых линий ЭПР. Результаты приведены на рис. 3 и в таблице.

Вследствие ненулевого коэффициента поглощения света He-Ne-лазера [1] свою роль играет эффект оптической перезарядки примесных центров, переводящих ионы Fe^{3+} с суммарным спином 5/2 в ионы Fe^{2+} со спином 0, выводя их из числа магнитоактивных.

Итак, в наших рассуждениях мы исходим из того, что, в соответствии с данными по оптическому подавлению сигнала ЭПР в BSO:Fe, оптическая перезарядка магнитных центров лазерным излучением переводит часть ионов Fe^{3+} в ионы Fe^{2+}, для которых существует электронная конфигурация с полным спином, равным 0, в результате чего ион железа перестает давать вклад в магнитный сигнал. Этот процесс становится возможным потому, что электроны с глубоких центров, не связанных с присутствием в кристалле ионов F^{3+}, выбрасываются светом в зону проводимости и захватываются на магнитные центры, образованные ионами железа, играющими роль ловушек. При этом соответствующим образом

перестраиваются гибридные орбитали атома Fe, обеспечивающие валентные связи этого атома с атомами лигандов. В числе таких связей обязательно присутствуют донорно-акцепторные (координационные) связи в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа [11] и с общими квантовомеханическими принципами формирования гибридных орбиталей. Одна из таких орбиталей принимает на себя лишний электрон, фотовозбужденный через запрещенную зону. На этом этапе вступает в силу характерное свойство сильнокоррелированных элементов, каким является ион Fe^{3+}, которое состоит в том, что энергетическое положение электронных уровней сильнокоррелированных элементов зависит от заселенности их электронных уровней [5]. По этой причине заселение дополнительным фотоэлектроном системы из трех нижних уровней иона Fe^{3+} способно привести к понижению энергии электронных уровней такой системы, так что зазор между уровнями нижней системы из трех уровней и уровнями системы из двух оставшихся верхних уровней становится существенно бóльшим, чем зазоры между уровнями внутри систем. Тогда, согласно правилу Хунда и принципу Паули, шесть 3d-электронов иона Fe^{3+}, изменившего валентность и ставшего после принятия одного электрона ионом Fe^{2+}, будут распределены уже по-новому, а именно — с попарно противоположными спинами на трех нижних 3d-уровнях образовавшегося иона Fe^{2+}. Возникнет электронная конфигурация с нулевым спином. Данная ситуация аналогична ситуации, возникающей в гемоглобине крови, где ион Fe^{2+} располагается в центре кислородного октаэдра, только в гемоглобине возникновению у иона железа электронной конфигурации с нулевым спином способствует не лазерная подсветка, а присоединение к гемоглобину молекулы кислорода.

Анализ совокупности всех полученных нами спектров ЭПР показывает следующее.

Принимая массу моля кристалла $Bi_{12}SiO_{20}$, согласно данным таблицы химических элементов, равной 2856 г, плотность кристалла, согласно справочным данным [1], равной 8,8 г/см^3, получим, что 1 моль силиката висмута имеет объем 324,5 см^3. Поэтому исследованные нами кристаллы состава $BiSi_{0,52}Fe_{0,48}O$, имея в среднем объем $0{,}7X0{,}5X0{,}1\cdot10^{-3}$ см^3, содержат около 10^{18} магнитных ионов, если положить, что ионы Fe^{3+} занимают позиции Si в кристаллической решетке. Данные по ЭПР, полученные нами, дают с точностью до 25% ту же численную оценку.

Таким образом, на основании полученной информации могут быть рассмотрены, по крайней мере, два варианта интерпретации экспериментальных результатов.

Согласно первому из них, следует считать, что магнитные ионы Fe^{3+} занимают тетракоординированные позиции, замещая ионы Si^{4+}, что совпадает с выводами работы [9], но противоречит выводам работы [8], где утверждается, что эти ионы занимают гептакоординированные позиции, замещая ион Bi^{3+}. Поскольку на одну формульную единицу в кристалле силленита приходится 12 ионов Bi, то в случае 100%-ной магниторезонансной активности ионов Fe^{3+} в гептакоординированном состоянии концентрация магнитных ионов в образце $BiSi_{0,52}Fe_{0,48}O$ была бы на порядок выше полученной в нашем эксперименте.

Тем не менее, очевидно, что, в принципе, могут существовать физические причины появления нулевого суммарного спина у иона железа и неучастия иона железа с такой спиновой конфигурацией в формировании сигнала ЭПР также в случае гептакоординации. Это может происходить, например, вследствие чрезвычайно интенсивной внешней засветки. Отсюда следует, что предположение о замещении ионом железа гептакоординированного иона висмута в кристаллической решетке силиката висмута влечет за собой утверждение о том, что 90% ионов железа находятся в низкоспиновом состоянии, а вклад в сигнал ЭПР в кристаллах силленитов дают лишь оставшиеся 10% магнитных ионов железа Fe^{3+}, понижая, таким образом, интенсивность сигнала ЭПР до наблюдаемого нами значения.

Итак, анализ полученных нами результатов по исследованию магниторезонансных свойств монокристаллов BSO:Fe должен базироваться на утверждении, что существует возможность замещения ионом Fe^{3+} либо гептокоординированного иона Bi^{3+}, либо тетракоординированного иона Si^{4+} в решетке силленита с возможностью смены валентности иона железа при оптической перезарядке образуемого им примесного центра.

Как для гептокоординированного, так и для тетракоординированного положения иона железа в решетке кристалла силленита можно сделать некоторые заключения об электронной конфигурации атомных орбиталей этого иона с учетом электронной конфигурации окружающих его ионов кислорода. Такие заключения могут быть сделаны на основании данных работы [11], рисунок из которой приведен ниже. Для проведения корректного самосогласованного анализа требуется также знание координированности ионов кислорода в решетке силленита.

Рассматривая вариант тетракоординированности иона Fe^{3+}, который замещает ион Si^{4+}, отметим, что все окружающие его атомы кислорода также являются тетракоординироваными (рис. 1).

Начальный этап анализа разумно провести, начиная с рассмотрения структуры связей кремнийсодержащего кислородного комплекса в нелегированном BSO. Здесь при образовании простейшей σ-связи между кремнием и кислородом ион Si^{4+} находится в состоянии $3S^2(1)3P^2(3)$-гибридизации (в скобках, как и ранее, указано количество участвующих в гибридизации орбиталей, верхние индексы показывают количество электронов на них), а ион кислорода находится либо в состоянии $2S^2(1)2P^1(1)2P^1(1)3S^0(1)$-гибридизации, либо в состоянии $2P^4(3)3S^0(1)$-гибридизации. В этих состояниях четыре гибридные орбитали кислорода содержат по одному электрону и образуют четыре обычные σ-связи: одну с Si^{4+}, три другие — с Bi^{3+}.

Возможны, в принципе, другие варианты гибридизации орбиталей атома кислорода. Но для них кислород должен находиться в состоянии с неравномерным распределением электронной плотности по гибридным орбиталям, например, в состоянии $2S^2(1)2P^1(1)2P^2(1)3S^0(1)$. При такой конфигурации на четыре гибридные орбитали приходится пять электронов, то есть одна гибридная орбиталь содержит электронную пару, которая, на первый взгляд, может быть отдана на вакантную орбиталь иона Bi^{3+}. Таких орбиталей ион Bi^{3+}, будучи гептакоординированным, имеет вполне достаточно (в количестве четырех штук). Однако данный вариант не реален, поскольку в формировании гибридных орбиталей иона кислорода в данном варианте должна быть задействована одна атомная орбиталь P_z атома O, содержащая два электрона, и одна орбиталь, например, P_y, которая содержит один электрон, оставляя не задействованной орбиталь P_x с одним свободным активным электроном! Подчеркнем, что атом O находится в толще кристалла. Такое внутри кристалла вряд ли возможно! Следовательно, в нелегированном BSO ионы кислорода могут находиться при тетракоординированной симметрии своего окружения либо в состоянии $2S^2(1)2P_x^1(1)2P_y^1(1)3S^0(1)$-гибридизации (на каждую гибридную орбиталь приходится по одному электрону; нами условно принято, что в атоме кислорода два электрона находятся на P_z-орбитали), либо в состоянии $2S^2(1)2P_x^1(1)2P_y^1(1)2P_z^2(1)3S^0(1)$-гибридизации (на две гибридные орбитали приходится по одному электрону, на две другие — по два электрона). Поскольку ион Si^{4+} образует с ионами кислорода обычные σ-связи, то две орбитали тетракоординированного кислорода, содержащие электронные пары, должны образовывать донорно-акцепторные (координационные) связи с вакантными орбиталями двух ионов Bi^{3+}, с которыми они связаны. Ионы Bi^{3+}, будучи гептакоординированными, образуют три обычные σ-связи с ионами O и, как указывалось, четыре донорно-акцепторные связи с этими

ионами. Для создания замкнутой электронной конфигурации в решетке силленита, как показывает анализ, необходимо присутствие «трехкоординированных» ионов кислорода, находящихся в состоянии $2P_x^1(1)2P_y^1(1)2P_z^2(1)3d_{xy}^0(1)$-гибридизации, которые, согласно данным рентгеноструктурного анализа, в решетке силленита имеются (рис. 1). Называя такую структуру «трехкоординированной», мы имеем в виду, что три гибридные орбитали иона О вступают в обычные σ-связи с ионами Bi^{3+}, тогда как на четвертой — локализуется неподеленная электронная пара, которая упоминалась выше. Рентгеновские данные подтверждают это предположение, указывая на наличие валентных связей кислорода с висмутом, не лежащих в одной плоскости (рис. 1), как это и должно быть при существовании неподеленной электронной пары на четвертой гибридной орбитали. Двухкоординированных ионов кислорода в решетке силленита нет.

Иное положение возникает, если четырехвалентный ион кремния замещен ионом железа. Ион железа может находиться в состоянии Fe^{3+} с гибридизацией $3d^1(1)4S^2(1)4P^0(2)$ или с гибридизацией $3d_{xy}^1(1)4S^2(1)4P_x^0(1)4d_{xy}^0(1)$. Последний вариант нельзя исключать по соображениям симметрии, хотя он и является более экзотическим. В любом случае трехвалентный четырехкоординированный ион железа Fe^{3+} имеет одну свободную орбиталь, способную создать донорно-акцепторную (координационную) связь, принимая электронную пару с гибридной орбитали соседнего четырехкоординированного иона кислорода, находящегося в состоянии с неравномерным распределением электронной плотности по гибридным орбиталям, например, в состоянии $2S^2(1)2P_x^1(1)2P_z^2(1)2P_y^1(1)$-гибридизации. Здесь на четыре орбитали приходится шесть электронов, то есть на двух орбиталях фиксированы две электронные пары. Одна из них отдается на свободную орбиталь тетракоординированного Fe^{3+}, а другая — на свободную орбиталь гептакоординированного Bi^{3+}. Орбитали иона Fe^{3+}, имеющие по одному электрону, получают и от ионов кислорода по одному электрону, которые находятся в состоянии $2S^2(1)2P^1(1)2P^1(1)3S^0(1)$-гибридизации. Это означает, что орбитали иона Bi^{3+}, с которыми эти ионы кислорода образуют обычные □-связи, также делегируют на эти σ-связи по одному электрону.

Далее, рассматривая двухвалентное состояние иона Fe^{2+}, следует сказать, что он имеет гибридизацию $4S^2(1)4P^0(1)4d^0(2)$. Этот вариант, как указывалось выше, допускает состояние с низкоспиновой конфигурацией, обладающей нулевым суммарным спином. В этом случае уже два иона кислорода из числа четырех, окружающих ион железа, будут находиться в состояниях с электронными парами на гибридных орбиталях, отдавая эти пары на свободные орбитали иона железа и создавая с ними координационные связи.

Таким образом, в предложенной схеме варианта гибридизации тетракоординированного иона металла и его окружения становится возможной оптическая перезарядка центра, создаваемого в силлените ионом Fe^{3+}. Действительно, одна из координационных связей иона Fe^{3+} принимает оптически возбужденный электрон из зоны проводимости, куда он возбуждается внешней подсветкой из валентной зоны или с какого-либо другого примесного центра (например, с центра окраски, созданного кислородной вакансией), после чего ион Fe^{3+} понижает свою валентность и становится ионом Fe^{2+}. Возникающая низкоспиновая конфигурация выводит его из процесса формирования сигнала ЭПР и оптического сигнала в магнитооптическом эффекте Керра. Гибридизация иона кислорода, участвующего в этой связи, вынужденно изменяется с обычной для него $2S^2(1)2P_x^1(1)2P_y^1(1)3S^0(1)$-гибридизации при четырехкоординированной позиции на, например, $2S^2(1)2P_x^1(1)2P_y^1(1)2P_z^2(1)$-гибридизацию с двумя лишними электронами на двух гибридных орбиталях, которые обеспечивают координационную связь иона кислорода с вакантными орбиталями иона Fe^{2+}. Связанные с таким кислородом ионы Bi^{3+} также вынужденно меняют свою гибридизацию. Сложное строение кристаллической решетки силленита допускает такую возможность.

Гибридизация иона железа при оптической перезарядке также меняется в соответствии с изменением его валентности от $3d^1(1)4S^2(1)4P^0(2)$ для Fe^{3+} на $4S^2(1)4P^0(1)4d^0(2)$ для иона Fe^{2+}. Симметрия валентных связей кислородных комплексов при этом не меняется, а меняется лишь их электронное состояние.

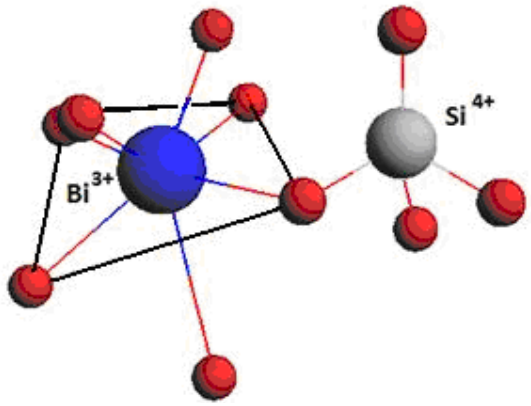

Рис. 4. Гептакоординированный ион висмута, связанный с тетракоординированным ионом кремния через посредство тетракоординированного иона кислорода

Теперь рассмотрим случай замещения ионом Fe^{3+} гептакоординированного иона Bi^{3+} (рис. 4). Анализ электронной конфигурации атома железа показывает, что подбор конфигурации, соответствующей гептакоординированному окружению ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, не имеет принципиальных трудностей. С учетом трехвалентности иона Bi^{3+} становится очевидным, что при обеих валентностях ионов железа большинство связей иона железа с ионами лигандов будут координационными, требующими наличия электронной пары, делегированной ионом кислорода. Атомы кислорода гептаэдра являются, как показывает схема кристаллической ячейки BSO, и тетра-, и трехкординированными лигандами (см. рис. 1, представляющий кристаллическую ячейку BSO). Тетракоординированный ион кислорода наряду с орбиталью, необходимой для создания обычной σ-связи, может создавать, как указывалось, две электронные пары на гибридных орбиталях в гибридизации $2S^2(1)2P_x^1(1)2P_z^2(1)2P_y^1(1)$. Трехкоординированный кислород, легко вступая в обычные σ-связи, мог бы создавать, кроме того, в состоянии $2S^2(1)2P_x^1(1)2P_y^1(1)$-гибридизации электронную пару на одной гибридной орбитали пару, отдаваемую на свободную орбиталь гептакоординированного иона железа. Но в этом случае, как указывалось, три гибридные орбитали должны были бы располагаться в одной плоскости, что противоречит рентгеновским данным (рис. 1). Они показывают, что связи трехкоординированного иона O не лежат в одной плоскости. Теория линейной комбинации атомных орбиталей предписывает в этом случае вариант четырехкоординированности с одной неподеленной электронной парой на незадействованной в связях орбитали, о чем указывалось выше. И, наконец, двухкоординированный ион кислорода с валентным углом между связями около 120^o, если бы он существовал в решетке силленита, помещал бы одной свободной электронной паре на не задействованной в реальных связях гибридной орбитали аналогично тому, как это имеет место в молекуле воды. Для ее создания атом кислорода входил бы в состояние $2S^2(1)2P^1(1)2P^2(1)$-гибридизации. Он имел бы в этом состоянии три гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углами приблизительно 120^o друг к другу, на одной из которых располагалась бы «истинная» неподеленная электронная пара (упомянутая выше), на другой — имелись бы два электрона, создающие координационную связь с ионом железа («координационная» электронная пара), на третьей — располагался бы один электрон для создания обычной σ-связи с той орбиталью иона железа, которая также несет один электрон. На оставшейся P_z-орбитали атома кислорода, не задействованной в гибридизации, располагался бы один нескомпенсированный спин, который охотно присоединил бы к себе посторонний атом. Чаще всего — это атом водорода, оторванный от молекулы воды, в избытке имеющейся на поверхности кристалла. Или же этот электрон захватывался бы положительно заряженной кислородной вакансией, образуя центр окраски.

Описанная ситуация, будучи принципиально возможной, является все же достаточно экзотической и, кроме того, противоречит объемным рентгеновским данным. То есть если она и возможна, то реализуется лишь в тонком слое вблизи поверхности кристалла, недоступном прямому рентгеноструктурному исследованию, что является вторым свидетельством в пользу маловероятности гептакоординированного положения иона Fe^{3+} в объеме кристалла силленита. Повторим, что в толще кристалла создание координационной связи между двухкоординированным атомом кислорода и какой-либо свободной орбиталью атомов висмута или железа в нелегированном силлените невозможно, поскольку сопровождается возникновением одиночного спина внутри кристалла. Следует, однако, заметить, что наличие комплексного легирования, например, трехвалентным железом совместно с пятивалентным фосфором, как это показано в работе [2], способно разрешить указанную проблему, но обсуждение такого рода вопросов выходит за рамки настоящей работы.

Итак, учитывая сказанное, следует считать, что возможна как тетракоординированная, так и гептакоординированная позиции иона железа в кристалле силленита, хотя последняя гораздо менее вероятна в толще кристалла, по крайней мере, по двум причинам, описанным выше. Обе позиции иона Fe^{3+} допускают процесс оптической перезарядки иона железа со сменой его суммарного магнитного момента.

Итак, в представленной работе изучены магниторезонансные свойства кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, легированных ионами Fe^{3+}. Показано, что исследованные монокристаллы демонстрируют устойчивый сигнал электронного парамагнитного резонанса, характерный для Fe^{3+}, физические параметры которого жестко связаны с концентрацией магнитных ионов в материале. Установлено также, что результаты описанных экспериментов указывают на то, что финальное состояние иона Fe^{3+} при его оптической перезарядке является двухвалентным (Fe^{2+}), а не четырехвалентным (Fe^{4+}), по поводу чего в литературе, как указывалось, до настоящего времени ведется дискуссия.

Авторы приносят искреннюю благодарность Л. В. Луцеву и М. М. Афанасьеву за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акустические кристаллы: Справочник М.: Наука, 1982. 631 с.

2. Ahmad I., Marinova V., Vrielinck H., Callens F., Goovaerts E. A photosensitive tsenter in photorefractive Bi12SiO20 crystals co-doped with chromium and phosphorus // J. Appl. Phys. № 109/ 083506 doi:10.1063/1.3561503, (2011).

3. *Briat B.,. Fabre J. C.*, and *Topa V*. In O. Kanert and J.M. Spaeth, editors, Defects inInsulating Materials. P. 1160. World Scientific, 1993.

4. *Briat B., Grachev V. G., Malovichko G. I., Schirmer O. F.,* and *W¨ohlecke M*. Defects in Inorganic Photorefractive Materials and Their Investigations. Photorefractive Materials and Their Applications, Springer Series in Optical Sciences. 2007. Vol. 114/2007. 9-49, DOI: 10.1007/0-387-34081-5_2.

5. *Gatti M., Bruneval F., Olevano V.,* and *Reining L*. Understanding Correlations from First Principles // Phys. Rev. Lett. PRL 99. 266402 (2007). P. 266402-1˜ 266402-4.

6. *Lee W. K., Liu J. F. and Nowick A. S.* Limiting Behavior of AC Conductivity in Ionically Conducting Crystals and Glasses: A New Universality // Physical Review Letters. Vol. 67. 1991. P. 1559.

7. *Porwal N. K., Kadam R. M., Babu Y., Sastry M. D., Aggarwal M. D. and Venkateswarlu Putcha*. Electron paramagnetic resonance studies of photorefractive crystals II: Fe 3+ doped Bi12SiO20 with copper vapour laser illumination in 10-100 K range // Pramana Journal of Physica (India). Vol. 48. No. 4. P. 929–935 (1997).

8. *Rever H., Hellwig U., Tieman O*. Optically detected magnetic resonanse in bismut-on-metal-site intrinsic defects I photorefractive sillenite crystals // Phys. Rev. B. V. 47. No. 10. P. 5638–5645 (1993).

9. *Schirmer O. F., Reyher H. J., and W¨ohlecke M.* In F. Agull´o-L´opez, editor, in Insulating Materials for Optoelectronics // World Scientific. P. 63. (1995).

10. *Skorikov V. M., Kargin Y. F., Egorysheva A. V., Volkov V.V., Gospodinov M*. Growth of Crystal with Sillenite Structure // Inorg. Mater. 41 (suppl. 1). 2005. P. 24–46.

11. *Wiehl L., Friedrich A., Hauss E., Morgenroth W., Grzechnik A., Friese K., Winkler B., Refson K., Milman V*. Structural compression and vibrational properties of $Bi_{12}SiO_{20}$ sillenite from experiment and theory // J. Phys.: Condens. Matter. 2**2.** 2010. 505401 (16p).

REFERENCES

1. Akusticheskie kristally: Spravochnik. M.: Nauka, 1982. 631 s.

2. Ahmad I., Marinova V., Vrielinck H., Callens F., Goovaerts E. A photosensitive tsenter in photorefractive Bi12SiO20 crystals co-doped with chromium and phosphorus // J. Appl. Phys. № 109/ 083506 doi:10.1063/1.3561503, (2011).

3. *Briat B.,. Fabre J. C.*, and *Topa V*. In O. Kanert and J.M. Spaeth, editors, Defects inInsulating Materials. P. 1160. World Scientific, 1993.

4. *Briat B., Grachev V. G., Malovichko G. I., Schirmer O. F.,* and *W¨ohlecke M*. Defects in Inorganic Photorefractive Materials and Their Investigations. Photorefractive Materials and Their Applications, Springer Series in Optical Sciences. 2007. Vol. 114/2007. 9-49, DOI: 10.1007/0-387-34081-5_2.

5. *Gatti M., Bruneval F., Olevano V.,* and *Reining L*. Understanding Correlations from First Principles // Phys. Rev. Lett. PRL 99. 266402 (2007). P. 266402-1˜ 266402-4.

6. *Lee W. K., Liu J. F. and Nowick A. S.* Limiting Behavior of AC Conductivity in Ionically Conducting Crystals and Glasses: A New Universality // Physical Review Letters. Vol. 67. 1991. P. 1559.

7. *Porwal N. K., Kadam R. M., Babu Y., Sastry M. D., Aggarwal M. D. and Venkateswarlu Putcha*. Electron paramagnetic resonance studies of photorefractive crystals II: Fe 3+ doped Bi12SiO20 with copper vapour laser illumination in 10-100 K range // Pramana Journal of Physica (India). Vol. 48. No. 4. P. 929–935 (1997).

8. *Rever H., Hellwig U., Tieman O*. Optically detected magnetic resonanse in bismut-on-metal-site intrinsic defects I photorefractive sillenite crystals // Phys. Rev. B. V. 47. No. 10. P. 5638–5645 (1993).

9. *Schirmer O. F., Reyher H. J., and W¨ohlecke M.* In F. Agull´o-L´opez, editor, in Insulating Materials for Optoelectronics // World Scientific. P. 63. (1995).

10. *Skorikov V. M., Kargin Y. F., Egorysheva A. V., Volkov V.V., Gospodinov M*. Growth of Crystal with Sillenite Structure // Inorg. Mater. 41 (suppl. 1). 2005. P. 24–46.

11. *Wiehl L., Friedrich A., Hauss E., Morgenroth W., Grzechnik A., Friese K., Winkler B., Refson K., Milman V*. Structural compression and vibrational properties of $Bi_{12}SiO_{20}$ sillenite from experiment and theory // J. Phys.: Condens. Matter. 22**.** 2010. 505401 (16p).

В. В. Маслов, С. В. Барышников, Е. В. Стукова

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ–ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Pb_{1-x}Ge_xTe$

Представлены результаты диэлектрических исследований $Pb_{1-x}Ge_xTe$ (Ga) для x = = 0,03; 0,05 в температурном интервале 77–180 K на частотах 10^5–10^6 Hz. Обнаружено, что для $Pb_{1-x}Ge_xTe$(Ga) температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_c и абсолютное значение ε′ существенно уменьшается с ростом концентрации свободных носителей. Предлагается теоретическое объяснение в рамках динамической теории.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики-полупроводники, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход.